

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月18日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/022485 A1(51) 国際特許分類⁷: C01B 33/38, C09D 201/00, 7/12, C08J 7/04, C09C 3/06, 3/08, B65D 25/14, 30/02

(74) 代理人: 安富 康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010395

(22) 国際出願日: 2003年8月18日 (18.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-239677 2002年8月20日 (20.08.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サカ
タインクス株式会社 (SAKATA INX CORP.) [JP/JP];
〒550-0002 大阪府 大阪市 西区江戸堀1丁目23番
37号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松岡 裕 (MAT-
SUOKA, Yutaka) [JP/JP]; 〒550-0002 大阪府 大阪市 西
区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス株式
会社内 Osaka (JP). 上野 吉昭 (UENO, Yoshiaki) [JP/JP];
〒550-0002 大阪府 大阪市 西区江戸堀1丁目23番
37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 加野
仁紀 (KANO, Masanori) [JP/JP]; 〒550-0002 大阪府 大
阪市 西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインク
ス株式会社内 Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INORGANIC LAYERED COMPOUND DISPERSION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 無機層状化合物分散液、その製造方法及びその用途

(57) Abstract: Provided are a dispersion of an inorganic layered compound cleaved into thin layers, which can impart high corrosion resistance or gas barrier properties when used in coating material or gas barrier coating compositions; a gas barrier coating composition which can give film having high transparency and satisfactory gas barrier properties at a low cost when applied in a small thickness and which can give film having excellent transparency and higher gas barrier properties when applied in a large thickness; and gas barrier packaging containers made of plastics or paper and having high gas barrier properties, which containers are obtained through the application of the gas barrier coating composition. The invention relates to a dispersion of an inorganic layered compound which is produced by dispersing an inorganic layered compound (b) in a dispersion medium by the use of a peroxide (a).

(57) 要約: 無機層状化合物をより薄層までへき開させて、塗料やガスバリア性コーティング剤組成物で利用するときに高い耐食性やガスバリア性を付与できる無機層状化合物分散物、より薄膜でガスバリア層を設けた場合、低コストで高い透明性と充分なガスバリア性を有するフィルムを得ることができ、また、膜厚を厚くした場合でも、透明性が良好で、更に高いガスバリア性を有するフィルムを得ることができる、ガスバリア性コーティング剤組成物、並びに、このようなガスバリア性コーティング剤組成物を塗工して得られる、高いガスバリア性能を有するプラスチック及び紙製のガスバリア性包装容器を提供する。本発明は、過酸化物(a)を用いて無機層状化合物(b)を分散媒体中に分散させてなる無機層状化合物分散物である。

明細書

無機層状化合物分散液、その製造方法及びその用途

技術分野

- 5 本発明は、無機層状化合物をより薄膜の状態で分散させた無機層状化合物分散液、それを用いて得られる高いガスバリア性と透明性とを有するガスバリア性コーティング剤組成物、及び、それを塗工したガスバリア性包装容器に関する。

背景技術

- 10 従来、塗料や機能層コーティング等の塗工剤の分野では、無機層状化合物を薄膜状や板状にへき開させ、更に系中で均一に分布させた（本発明では、この無機層状化合物をへき開させること、及び、系中で均一に分布させることを合わせて“分散”と呼ぶ。）ものを、流動性のコントロールや、耐食性、ガスバリアといった機能の付加等で利用している。
- 15 例えば、ガスバリア性コーティング剤としては、ポリビニルアルコールやエチレン・ビニルアルコール系等のガスバリア性樹脂と、水分等を吸収して膨潤・へき開により薄膜状や板状となる、主にカオリナイト族やスメクタイト族の粘土系鉱物の無機層状化合物とを利用し、両者の複合層を形成させることによりガスバリア機能を高めている。
- 20 そして、この様な複合層を形成するタイプでは、無機層状化合物を1層ごとに完全にへき開させた状態で分散させることができれば、最も高いガスバリア性を得ることができ、そのために、従来より高速攪拌機や高圧分散装置等を用いて、無機層状化合物を機械的な応力により分散させる方法が利用されてきた。しかしながら、機械的応力のみでは無機層状化合物を十分に分散させることができず、
- 25 ガスバリア性が不十分であるばかりではなく、得られる皮膜は不透明となる。

従って、せっかく無機層状化合物を利用しても、ガスバリア層が薄膜で形成される場合には、十分なガスバリア性が得られず、一方、膜厚を厚くしてガスバリア性を持たせようとした場合には、重量がかさむばかりか、フィルムが不透明となり、包装容器に用いられたときに見栄えを悪くするという新たな問題が発生す

る。

一方、この様なガスバリア層が設けられる対象として、各種プラスチック材料からなる包装容器では、従来から、強度や耐熱性、透明性、成形性等の多くの性能に優れるという特徴により、簡単な袋状のものから複雑なカップ状やボトル状のものまで、さまざまな形状に加工成形されて利用されてきた。そして、包装される内容物についても多岐に渡り、最近では飲料水や調味料等の液体食品が、ペットボトルをはじめとするプラスチック容器に充填されて販売されるようになっている。

また紙製の包装容器は、複雑な形状に加工しにくいことから、箱状の容器が中心となるが、成形に特別な金型や熱等を必要とせず、遮光性が高いという特徴から、最近ではプラスチックフィルムとの複合材料として、特に紫外線で変質しやすい酒や牛乳等の飲料用容器として需要が高くなっている。

このように、これまで金属缶やガラス瓶が主流であった液体食品等の容器まで、プラスチック製や紙製のものに代わりつつあるが、これらの材料は、金属やガラスと比較して、基本的に酸素や水蒸気等のガスを遮断する能力（ガスバリア性）が低いという欠点を有している。従って、これらの材料からなる包装容器では、酸化や吸湿により内容物の変質や腐敗が起こりやすく、また、内容物が炭酸飲料の場合には、炭酸ガスが抜けて清涼感がなくなる等の問題を招きやすい。

このような理由から、プラスチック製や紙製の包装容器では、従来にも増して薄膜で高いガスバリア性を有するガスバリア層を、より簡単に設けられる方法が求められている。しかしながら、従来の方法で分散させた無機層状化合物を利用したガスバリア性コーティング剤では、この要望を到底満足できないというのが現状である。

発明の要約

本発明の課題は、上記問題点を解決することであり、無機層状化合物をより薄層までへき開させて、塗料やガスバリア性コーティング剤で利用するときの高い耐食性やガスバリア性を付与できる無機層状化合物分散物を提供することである。

また、より薄膜でガスバリア層を設けた場合、低コストで高い透明性と十分な

ガスバリア性を有するフィルムを得ることができ、また、膜厚を厚くした場合でも、透明性が良好で、更に高いガスバリア性を有するフィルムを得ることができる、ガスバリア性コーティング剤組成物を提供することである。更に、このようなガスバリア性コーティング剤組成物を塗工して得られる、高いガスバリア性能を有するプラスチック及び紙製のガスバリア性包装容器を提供することである。

(作用)

無機層状化合物は、塗料や機能性コーティングの分野で利用されているが、例えば、ガスバリア性コーティング剤に適用しようとする、無機層状化合物を可能な限りへき開させて、樹脂-無機化合物複合層内のガスの透過経路を長くする

10 (迷路効果) 必要があることが知られている。

無機層状化合物は、分散媒体中で膨潤して、そのまま外力を加えなくてもへき開は起こるが、薄膜状にへき開するまでには長時間を有し、また、へき開の程度にも限界がある。そこで、従来から、無機層状化合物を分散媒体中に添加混合した後、高速攪拌装置や高圧分散装置を用いて、機械的な力を加えてへき開を促進

15 する方法が用いられてきた。

しかしながら、無機層状化合物として利用される材料は、そのほとんどが天然資源として産出される粘土系鉱物群であるため、有機化合物の不純物を含み、この不純物がへき開を阻害する要因となっている。

従って、上記のような機械的な力のみで無機層状化合物をへき開させようとした場合、弱い力ではへき開が進まず、一方、無理な力を付加すると、へき開するより先に割れて薄膜状の無機化合物が得られないという問題があった。

20

それに対して、本発明では、過酸化物を用いて有機化合物の不純物を分解することにより、無理に機械的な力を付加せずに、薄膜状でしかも一次粒子近くまで無機層状化合物をへき開させることができることを見出したものである。

25 そして、この方法で無機層状化合物を分散媒体中に分散させた無機層状化合物分散液を用いることにより、より高いガスバリア性や透明性を有するガスバリア性コーティング剤組成物等が得られ、本発明の課題を解決したものである。

すなわち、本発明は、(1) 過酸化物(a)を用いて無機層状化合物(b)を分散媒体中に分散させてなる無機層状化合物分散物に関する。

また、本発明は、(2) 上記過酸化物 (a) と上記無機層状化合物 (b) との質量比率が、 $(a) / (b) = 2 / 1 \sim 1 / 1000$ である混合液を、高速攪拌装置及び／又は高压分散装置にて分散処理してなる (1) 記載の無機層状化合物分散物に関する。

- 5 また、本発明は、(3) 上記過酸化物 (a) として過酸化水素を用いてなる (1) 又は (2) 記載の無機層状化合物分散物に関する。

- また、本発明は、(4) 分散媒体中に過酸化物 (a) と無機層状化合物 (b) とを、質量比率として $(a) / (b) = 2 / 1 \sim 1 / 1000$ で添加混合した後、更に当該混合物を高速攪拌装置及び／又は高压分散装置にて処理し、へき開させた無機層状化合物 (b) を分散媒体中に分布させる無機層状化合物分散物の製造方法に関する。
- 10

また、本発明は、(5) 上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の無機層状化合物分散物 (c) とガスバリア性樹脂 (d) とを含むガスバリア性コーティング剤組成物に関する。

- 15 また、本発明は、(6) 上記ガスバリア性コーティング剤組成物中に無機層状化合物分散物 (c) とガスバリア性樹脂 (d) との合計で 1 ～ 30 質量%含有し、 $(c) / (d)$ の質量比率が $30 / 70 \sim 70 / 30$ である (5) 記載のガスバリア性コーティング剤組成物に関する。

- また、本発明は、(7) 上記ガスバリア性樹脂 (d) として、ポリビニルアルコール系樹脂及びエチレンービニルアルコール系樹脂から選択される少なくとも 1 種を含有する (5) 又は (6) に記載のガスバリア性コーティング剤組成物に関する。
- 20

- また、本発明は、(8) ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド及びポリスチレンからなる群より選択される 1 種のプラスチックフィルム又はシートの表面の少なくとも一方に、(5) ～ (7) のいずれかに記載のガスバリア性コーティング剤組成物を、乾燥皮膜としての膜厚が $0.1 \sim 100 \mu m$ となる量で塗工して得られるガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートに関する。
- 25

また、本発明は、(9) (8) に記載のガスバリア性複合プラスチックフィルムを成形して得られるガスバリア性包装容器に関する。

また、本発明は、(10)(8)に記載のガスバリア性複合プラスチックシートを成形して得られるガスバリア性包装容器に関する。

また、本発明は、(11)チューブ状、トレイ状、カップ状、箱状又はボトル状に成形されたプラスチック容器に、更に、(5)～(7)のいずれかに記載の
5 ガスバリア用コーティング剤組成物を、乾燥皮膜としての膜厚が0.1～100 μm となる量で塗工して得られるガスバリア性包装容器に関する。

また、本発明は、(12)紙と、(8)に記載のガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートとの複合層により形成されるガスバリア性包装容器に関する

10

発明の詳細な開示

以下、本発明を具体的に説明する。

(1) 無機層状化合物分散物

本発明は、過酸化物(a)を用いて無機層状化合物(b)を分散媒体中に分散
15 させてなる無機層状化合物分散物(c)であり、それぞれの材料としては以下に例示するものが利用可能である。

[過酸化物(a)]

過酸化物(a)としては以下のようなものが挙げられる。

- 1) H_2O_2
- 20 2) M_2O_2 型(M:Na、K、 NH_4 、Rb、Cs、Ag、Li等)
- 3) $\text{M}'\text{O}_2$ 型(M' :Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg等)
- 4) R-O-O-R型(Rはアルキル基を表す。以下同様。):過酸化ジエチル等の過酸化ジアルキル類。
- 5) R-CO-O-O-CO-R型:過酸化ジアセチル、過酸化ジアミル、過
25 酸化ジベンゾイル等の過酸化アシル等。

6) 過酸化酸型

a) -O-O-結合を持つ酸:過硫酸(H_2SO_5)、過磷酸(H_3PO_5)等。

b) R-CO-O-OH:過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過フタル酸等。

7) 過酸化水素包含物： $(\text{NaOOH})_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $(\text{KOOH})_2/3\text{H}_2\text{O}_2$ 等。

特に過酸化水素は、後から還元剤、還元性酵素や触媒を用いて、容易に分解処理することが可能であるため好適であり、1) の過酸化水素の他にも、2)、3) 、7) 等の水中で過酸化水素を発生させる材料を利用することが好ましい。

〔無機層状化合物 (b) 〕

無機層状化合物 (b) としては、分散媒体中で膨潤・へき開する無機層状化合物が利用でき、フィロケイ酸塩の1：1構造をもつカオリナイト族、ジャモン石群に属するアンチゴライト族、層間カチオンの数によってスメクタイト族、含水ケイ酸塩鉱物であるバーミキュライト族、マイカ族等を挙げることができる。具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、ソーコナイト、スチープンサイト、テトラシリリクマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石等で天然であっても合成物であってもよい。また、鱗片状シリカ等も使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、コーティング剤組成物に使用した場合のガスバリア性能、塗工適性からモンモリロナイトの使用が好ましい。

〔分散媒体〕

分散媒体としては、水系分散媒体又は有機系分散媒体のどちらも利用でき、水系分散媒体としては、水のみであっても、水と、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコールとそのアルキルエーテル誘導体、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトン等のケトン類といった水混和性有機溶媒とを混合した分散媒体であってもよい。

また、有機系分散媒体を利用する場合は、上記の水混和性溶媒を分散媒体として利用することが好ましく、あるいはそれら水混和性溶媒の混合液とすることも可能である。

これら分散媒体については、それぞれ用途に適するものを適宜選択して利用す

ればよいが、ガスバリア性コーティング剤組成物に利用する場合は、ガスバリア性樹脂の溶解性が得られる範囲において、極力、水性媒体とすることが望ましい。

これらの材料を用いて、無機層状化合物を分散媒体中に分散させる方法を以下に例示する。

5 〔無機層状化合物（b）の分散処理〕

分散媒体中に、過酸化物（a）と無機層状化合物（b）とを添加混合した後、超音波分散装置、高速攪拌装置及び／又は高圧分散装置等の分散装置を用いて、無機層状化合物（b）をへき解させ、更に分散媒体中に均一に分布させる分散処理を行うものである。

10 上記無機層状化合物（b）の分散処理において、過酸化物（a）と無機層状化合物（b）との使用量としては、過酸化物（a）と無機層状化合物（b）との質量比率（a）／（b）が、2／1～1／1000であることが好ましく、中でも、過酸化物（a）と無機層状化合物（b）との質量比率が、1／1～5／1000であることがより好ましい。

15 上記分散装置としては、超音波ホモジナイザー、高速ミキサー、回転翼式のホモジナイザーやディスパー等の高速攪拌装置、ゴーリン（APVゴーリン社製）、ナノマイザー（ナノマイザー社製）、マイクロフルイタイザー（マイクロフライデックス社製）、アルチマイザー（スギノマシン社製）、DeBee（Bee社製）等の高圧分散装置が利用できる。高圧分散装置はいずれも商品名である。特に透明で安定な無機層状化合物の分散液を得る為に、上記高圧分散装置を利用して、圧力条件として150MPa以下で分散処理を行うことが好ましい。圧力条件を150MPa以下とするのは、これを超えると、無機層状化合物（b）の粉碎が起こりやすくなるからである。なお、上記分散装置等による分散は、必要に応じて、複数回行われる。

25 以上の材料と分散方法とから得られる無機層状化合物分散物（c）は、無機層状化合物（b）がより薄膜となった状態で系中に均一に分布することから、非常に高い透明性を有し、良好なガスバリア機能を付与しうる無機層状化合物分散物（c）である。なお、このような無機層状化合物分散物（c）の製造方法もまた、本発明の1つである。

(2) ガスバリア性コーティング剤組成物

本発明を利用してなるガスバリア性コーティング組成物は、前記無機層状化合物分散物 (c) 及び以下に例示するガスバリア性樹脂 (d) を含むものであるが、
5 該ガスバリア性樹脂を溶解させる溶媒を用いることが好ましく、また、更にその他の添加剤等を含んでもよい。

〔ガスバリア性樹脂 (d) 〕

本発明で利用できるガスバリア性樹脂 (d) としては、高結晶性樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂 (エチレンービニルアルコール系樹脂)、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリアミド樹脂、
10 ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂等のガスバリア性樹脂から選択される1種以上が使用できる。

更に、樹脂の10 μm の膜厚における酸素透過度が、室温下で100 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$) 以下であることが好ましい。なお、この「樹脂の10
15 μm の膜厚における酸素透過度が、室温下で100 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$) 以下」とは、JIS K7126B法に準拠して、酸素透過率測定装置 (商品名「OX-TRAN100」、Moccon社製) を用いて23℃、0%RH (相対湿度) の雰囲気下で測定した値が100 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$) 以下となるものである。

20 その中でも、水酸基を有するポリビニルアルコール系樹脂やエチレンービニルアルコール系樹脂が、樹脂自体のガスバリア性に優れるという点で好ましく、更に、エチレンービニルアルコール系樹脂は高湿度下においてもガスバリア性の低下が少ないという点でより好ましい。

〔溶媒〕

25 上記ガスバリア性樹脂 (d) を溶解する溶媒であれば、特に制限はないが、コーティング適性や環境対応の面から、ガスバリア性樹脂 (d) との組み合わせを考慮した中で、水、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒等の有機溶媒、又は、その混合液等であることが好ましい。特に、ガスバリア性樹脂 (d) としてポリビニルアルコール系樹脂やエチレンービニルアルコール系樹脂を用

いる場合、これらの樹脂を適度な水酸基含有量や分子量に調節した上で、水とアルコールの混合溶媒を利用することが好ましい。

〔添加剤〕

上記ガスバリヤ性コーティング剤組成物には、レベリング剤、消泡剤、ワックスやシリカ等のブロッキング防止剤・金属せっけん、アマイド等の離型剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の添加剤を必要に応じて加えることができる。

〔コーティング剤組成物の製造方法〕

上記の材料を用いて・ガスバリヤ性コーティング剤組成物を製造する方法を以下に例示する。本発明のコーティング剤組成物の各材料の配合順序は特に限定されず、結果的に無機層状化合物（b）が過酸化物（a）によってへき開処理されている状態であればよい。すなわち、先に分散媒体中に無機層状化合物（b）及び過酸化物（a）を混合し、上記の方法で無機層状化合物（b）をへき開させた分散液と、溶媒に樹脂を溶解させた樹脂溶液とを混合する方法；溶媒中に樹脂、無機層状化合物（b）及び過酸化物（a）を同時に混合させた混合液を、上記無機層状化合物（b）をへき開する手段で処理する方法等が挙げられる。

本発明から得られるガスバリヤ性コーティング剤組成物は、ガスバリヤ性コーティング剤組成物中に無機層状化合物分散物（c）とガスバリヤ性樹脂（d）との合計で1～30質量%含有し、無機層状化合物分散物（c）／ガスバリヤ性樹脂（d）の質量比率が30／70～70／30であることが好ましい。

上記ガスバリヤ性コーティング剤組成物中に無機層状化合物分散物（c）とガスバリヤ性樹脂（d）との合計で1質量%より少なくなると、適度な膜厚を有するガスバリヤ層を形成するのが困難となり、一方、30質量%より多くなると流動性が低下して、コーティングが困難になる。

また、無機層状化合物分散物（c）のガスバリヤ性樹脂（d）に対する質量比率（（c）／（d））が上記の範囲より少なくなると、ガスバリヤ性の低下傾向が見られ、一方、多くなるとガスバリヤ層の皮膜強度が低下して好ましくない。なお、上記ガスバリヤ性コーティング剤組成物は、無機層状化合物分散物（c）とガスバリヤ性樹脂（d）とを必須とするもので、他の成分を含有してもよいものであるが、固形分の大部分は、（c）と（d）とから構成されるものであるこ

とが好ましく、これにより、(c)と(d)とが有する作用をより充分に発揮することができる。

(3) 包装容器

次に、上記ガスバリア性コーティング剤組成物を塗工して得られるガスバリア性包装容器等について説明する。

まず、本発明で得られる包装容器が対象とする用途は、主に食品や医薬品を包装するための各種の形状を有する包装容器であり、その基材となる材料によって、プラスチック製ガスバリア性包装容器と紙製ガスバリア性包装容器とに大別できる。

10 <プラスチック製ガスバリア性包装容器>

プラスチック製ガスバリア性包装容器の基材として用いられる材料は、一般に包装容器で利用されている、容器形成能を有する熱可塑性樹脂等であれば特に制限はないが、具体的には、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、アイオノマー樹脂等のポリオレフィン類又はオレフィンと他のモノマーとの共重合樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ナイロン-6、ナイロン-6, 6、メタキシレンジアミン-アジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミド等のポリアミド系樹脂；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；酢酸セルロース、ジ酢酸セルロース等の疎水化セルロース類；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等のポリスチレン又はスチレンとアクリロニトリル等との共重合体樹脂；ポリアクリロニトリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体、セルロース誘導体、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂等のその他の各種ポリマー類が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。より好ましくは、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド及びポリスチレンからなる群より選択される少なくとも1種である。

更に本発明から得られるガスバリヤ性コーティング剤組成物を塗工するプラスチック基材としては、容器に成形する前のフィルムやシート等の形状であってもよいし、最終的な容器の形状に成形されたものであってもよい。また、単層を形成したものであってもよいし、複合層を形成したものであってもよい。

5 a. フィルム又はシート状基材にガスバリヤ層を設けて得られるガスバリヤ性包装容器

プラスチックのフィルム又はシートを包装容器の基材とする場合、あまり複雑な形状に成形ができない代わりに、ガスバリヤ性コーティング剤組成物を容易に塗工でき、更に印刷等の装飾も合わせて行うことができる等の利点を有する。な

10 お、フィルムとシートとの相違として、日本工業規格（J I S Z 0 1 0 8）の「包装用語」では、「プラスチックフィルム」とは、厚さ0.25mm未満のプラスチックの膜状のもの、「プラスチックシート」とは、厚さ0.25mm以上のプラスチックの薄い板状のものと規定されており、本発明においてもその規定を適用する。

15 このようなプラスチックのフィルム又はシートを用いて、ガスバリヤ性包装容器を製造する方法としては、まず、これら基材の表面の少なくとも一方に、本発明から得られるガスバリヤ性コーティング剤組成物を塗工し、ガスバリヤ層を有する複合プラスチックフィルム又はシートを得る。このようにして得られるガスバリヤ性複合プラスチックフィルム又はシートは、本発明の1つであり、後述す
20 るガスバリヤ性包装容器の1種としては、これを成形して得られるものであることが好ましい。

上記基材には、基材表面とガスバリヤ層との密着性を向上させるために、ガスバリヤ性コーティング剤組成物の塗工前に、必要に応じて、イソシアネート系、イミン系等の各種アンカーコート剤や接着剤を塗工しておいてもよいし、印刷インキ等を印刷して装飾を行ってもよい。なお、ガスバリヤ性コーティング剤組成物及びアンカーコート剤や接着剤の塗工方法としては、フレキソやグラビア方式
25 等のロールコーティング法、バーコーティング法、ロッドコーティング法、ドクターナイフコーティング法、エアーナイフコーティング法、スプレーコーティング法、ディッピング法等の各種塗工方法から、適宜選択することができ、また、

印刷インキの印刷方法としても、既知の印刷方法から、適宜、選択することができる。

- 上記プラスチックフィルムを用いる場合、通常、プラスチックフィルムに熱溶融性ポリマーを積層して複合フィルムとし、熱溶融性ポリマー面同士を合わせて
- 5 端部を加熱融着させる方法により、所望の袋状包装容器の形状に加工することができる。なお、プラスチックフィルムに熱溶融性ポリマーを積層する方法としては、プラスチックフィルムのガスバリア層を設けた面又は反対面に、ポリエチレン、ポリプロピレンやエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂等の熱溶融性ポリマーを、
- 10 溶融状態で圧着して薄膜状に積層する方法；上記熱溶融性ポリマーのフィルムを、
- 接着剤を介して接着する方法；ホットメルト型の接着剤を溶剤等に溶解して塗工する方法等が利用できる。

- 一方、基材自体を包装容器に成形することが可能なシートを利用する場合は、必要に応じて所定の形状に打ち抜いた後、金型等を使用して（加熱）加圧成形する方法等を用いて、カップやトレイ等の所望の包装容器の形状に加工することが
- 15 できる。ただし、成形加工による基材の伸縮や変形の度合いが大きくて、ガスバリア層が連続層を維持できない場合は、後述のように予め容器の最終形状まで成型加工した後、ガスバリア層を設ける方法を利用することが好ましい。

- 更に、上記の方法で得られるガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートに発泡性を有するフィルムやシートを積層し、発泡と成型加工の処理をしてガスバリア性と断熱性等を有する包装容器を得ることもできる。
- 20

b. 容器の最終形状を有する基材にガスバリア層を設けて得られるガスバリア性包装容器

- シート状やプレート状のプラスチックを加圧法や真空法により成形する方法、粉末、チップ状、ペレット状、タブレット状や棒状のプラスチック材料を加熱溶融し、射出法、圧縮法、注型法又はブロー法等で成形する方法等により得られる
- 25 最終的な包装容器の形状を有するプラスチック基材に、本発明から得られるガスバリア性コーティング剤組成物を各種塗工方法で塗工して、ガスバリア性包装容器を製造することができる。

ここで、包装容器の形状としては、箱状、チューブ状、トレイ状、カップ状、

ボトル状等の代表的な形状や、その他のいかなる形状であっても差し支えない。最終的な包装容器の形状を有するプラスチック基材に、ガスバリヤ性コーティング剤組成物を塗工する方法としては、スプレーコーティング法、ディッピング法等の複雑な形状を有する基材表面の塗工に適する方法がより好適である。

- 5 なお、ガスバリヤ性コーティング剤組成物を塗工する場所は、容器の外面であっても内面であっても、また、両面であってもよい。ガスバリヤ層が容器の外面に設けられる場合は、更にプラスチックフィルムやポリマーの塗工皮膜をガスバリヤ層の外面に設けて、ガスバリヤ層の保護等を行うと、より好適な包装容器を得ることができる。

10 <紙製ガスバリヤ性包装容器>

- 包装容器の基材として紙を用いる場合、通常、容器の形状を維持するための紙と、液体食品の浸透や漏れ出しを防止するためのプラスチックフィルムとを積層した複合材料として利用される。その構成としては、良好な包装容器が得られれば特に制限はないが、例えば、牛乳等の包装容器では、ポリエチレン／（ガスバリヤ層（１））／紙／（ガスバリヤ層（２））／ポリエチレンの４層又は５層構成を例示することができる。なお、ガスバリヤ層（１）及びガスバリヤ層（２）については、少なくともどちらか一つを含むものであってよい。日本酒用の包装容器としては、更にその材料構成を多層にし、内側（接液面）から順に、ポリエチレン／（ガスバリヤ層（１））／ポリエチレン／（ガスバリヤ層（２））／紙
- 15 ／（ガスバリヤ層（３））／ポリエチレンの５～７層の構成を例示することができる。なお、ガスバリヤ層（１）～（３）については、少なくともいずれか一つを含むものであってよい。

- そして、本発明から得られるガスバリヤ性コーティング剤組成物を利用して紙製容器にガスバリヤ層を設ける方法としては、まず、上記と同様の方法でガスバリヤ性コーティング剤組成物を塗工したプラスチックのフィルムやシートを、紙
- 25 と貼り合わせて紙－プラスチック複合材料を得る方法等が好適に利用できる。このようにして得られた、紙と、上記ガスバリヤ性複合プラスチックフィルム又はシートとの複合層（紙－プラスチック複合材料）により、ガスバリヤ性包装容器を形成することができ、このようなガスバリヤ性包装容器もまた、本発明の１つ

である。

上記紙ープラスチック複合材料を用いてガスバリア性包装容器を製造する方法としては、紙ープラスチック複合材料を所定の形に裁断した後、所定の形状となるように、のりしろを接着剤等で貼り合せる方法、重ね合わせ面に熱溶融性の樹脂を積層しておいて、加熱により融着させる方法等が利用できる。

<ガスバリア層の厚さ>

上記の方法から得られるガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートや、容器の最終形状を有する基材にガスバリア層を設けて得られるガスバリア性包装容器において、ガスバリア性コーティング剤組成物により形成されるガスバリア層の厚みは、ガスバリア層の乾燥皮膜として0.1～100 μm が好ましい。ガスバリア層の厚みが0.1 μm 未満となった場合、目的とするガスバリア性が得ることが困難となり、一方、100 μm を超える場合は、膜厚を厚くしてもガスバリア性の向上は見られず、また、高い透明性の要求される用途で利用する場合には好ましくない。より好ましくは、0.1～50 μm 程度である。なお、ガスバリア層が厚くなると、容器の変形に追従することが困難となって、クラック等が生じやすくなるため、特にフィルム状の基材が利用されている場合は、ガスバリア層を0.1～5.0 μm 程度とすることが好ましい。

そして、この様なガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートや、ガスバリア性包装容器において、透明性よりもガスバリア性の方を求められる場合は、膜厚の厚いガスバリア層を設けることが有利であり、高い透明性が求められる場合は、膜厚の薄いガスバリア層を設けることが有利であるが、どちらの場合においても、塗工方式で設けられる従来のガスバリア層と比較して、透明性が同等であれば良好なガスバリア性を有し、ガスバリア性が同等であれば良好な透明性を有するものである。

<ガスバリア性包装容器の用途>

以上の材料と製造方法とから得られるガスバリア性包装容器は、食品や医薬品の容器として好適に利用できる。例えば、食品用途としては、スナック菓子・インスタントラーメン・ボイル／レトルト食品等のための包装袋、マヨネーズ・ケチャップ等のためのチューブ状容器、麺類・味噌汁・吸い物等の乾燥食品やプリ

ン・ゼリーのためのカップ状容器、お弁当や惣菜等のトレイ状容器、飲料・食用油・調味料等のボトル状容器、アルコール飲料や牛乳等の箱状容器等を挙げることができる。

- また医薬品用途としては、粉末、タブレット、液体の各種医薬品の袋やビン、
- 5 軟膏等のためのカップ状やチューブ状容器等を挙げることができる。

発明を実施するための最良の形態

- 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、本実施例において、
- 10 「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「質量%」を表す。

(樹脂溶液の調製)

樹脂溶液Aの調製

- 精製水50%、イソプロパノール（IPA）50%を含む混合溶媒60部に、
- 15 10 μm の膜厚における酸素透過度が室温下で0.1 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)以下のエチレンービニルアルコール系樹脂（商品名「ソアノールD-2908」、日本合成化学社製）30部を加え、更に30%の過酸化水素水10部を添加して攪押下で80℃に加温し、約2時間反応させた。その後冷却して固形分30%の溶液を得た。冷却した後、カタラーゼを3000 ppmになるように
- 20 添加し、残存過酸化水素を除去し、固形分30%の樹脂溶液Aを得た。

樹脂溶液Bの調製

- 精製水50%、イソプロパノール（IPA）50%を含む混合溶媒70部に、
- 10 μm の膜厚における酸素透過度が室温下で0.1 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)以下のエチレンービニルアルコール系樹脂（商品名「ソアノールD-2908」、日本合成化学社製）30部を加え、攪拌下で80℃に加温し、約2時間
- 25 反応させた。その後冷却して固形分30%の樹脂溶液Bを得た。

実施例1、2及び比較例1、2（無機層状化合物分散物を含むガスバリア性コーティング剤組成物の調製）

実施例 1：ガスバリア性コーティング剤組成物 1 の調製

無機層状化合物として、モンモリロナイト（商品名「クニピア F」、クニミネ工業社製）5 部、過酸化水素 0.4 部を精製水に攪拌しながら添加し、高速攪拌装置にて十分に分散した。その後、よりへき開を充分なものとする為、高压分散装置を用いて処理し、40℃にて1日間保温し、実施例 1 の無機層状化合物分散物を得た。精製水 50%、IPA 50%の混合溶媒 60 部に、先の樹脂溶液 A を 4 部添加し、十分に攪拌混合し、更に実施例 1 の無機層状化合物分散物 36 部を高速攪拌しながら添加した。更に、この混合溶液を高压分散装置にて分散処理を行った後、カタラーゼを添加し残存過酸化水素を除去した。これにより得られた

10 ガスバリア性コーティング剤組成物 1 は均一で安定な溶液であった。

実施例 2：ガスバリア性コーティング剤組成物 2 の調製

無機層状化合物として、モンモリロナイト（商品名「クニピア F」、クニミネ工業社製）5 部を精製水 95 部に攪拌しながら添加し、高速攪拌装置にて十分に分散し、無機層状化合物分散物 A を得た。精製水 50%、IPA 50%の混合溶媒 60 部に、先の樹脂溶液 B を 4 部添加し、十分に攪拌混合した。更にこの溶液を高速攪拌しながら、無機層状化合物分散物 A 36 部及び 30%の過酸化水素水 0.4 部添加した。この混合溶液を高压分散装置にて分散処理を行なった後（実施例 2 の無機層状化合物分散物）、カタラーゼを添加し残存過酸化水素を除去した。これにより得られたガスバリア性コーティング剤組成物 2 は、均一で安定な溶液であった。

15

20

比較例 1：ガスバリア性コーティング剤組成物 3 の調製

無機層状化合物として、モンモリロナイト（商品名「クニピア F」、クニミネ工業社製）5 部を精製水 95 部に攪拌しながら添加し、高速攪拌装置にて十分に分散し、比較例 1 の無機層状化合物分散物を得た。精製水 50%、IPA 50%の混合溶媒 60 部に、先の樹脂溶液 A を 4 部添加し、十分に攪拌混合し、更にこの溶液を高速攪拌しながら、比較例 1 の無機層状化合物分散物 36 部を添加した。この混合溶液を高压分散装置にて分散処理を行い、これにより得られたガスバリア

25

ヤ性コーティング剤組成物 3 は均一で安定な溶液であった。

比較例 2 : ガスバリヤ性コーティング剤組成物 4 の調製

10 μm の膜厚における酸素透過度が室温下で $0.1 (\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa})$ 以下の完全けん化ポリビニルアルコール (商品名「ゴーセノール NL-05」、日本合成化学社製、ケン化度 99.5% 以上) 3 部を精製水 97 部に分散させた後、加熱して完全に溶解した。得られたガスバリヤ性コーティング剤組成物 4 (比較例 2) は透明で均一な溶液であった。

10 (塗工方法)

ガスバリヤ性コーティング剤組成物 1~4 について 255 メッシュのフィルターにてろ過し、バーコーターにてバリヤコート層の膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ 又は $1 \mu\text{m}$ になるように、ウレタンアンカーコート (AC) 剤を塗工した二軸延伸ポリプロピレンフィルム (OPP フィルム、商品名「パイレン P-2161」、厚さ $25 \mu\text{m}$ 、東洋紡社製) に塗工し、乾燥後、 40°C にて 3 日間エージングを行った。得られたガスバリヤ性複合プラスチックフィルムについて、以下の評価を行った。結果を表 1 に示す。

(評価方法)

20 (1) 酸素透過率

JIS K7126 B 法に準じて、酸素透過率測定装置 (商品名「OX-TRAN 100」、Moccon 社製) を用いて上記各塗工物の酸素透過率 (OTR 値) を測定した。なお、測定条件は、 23°C 、80% RH の雰囲気下で行った。

(2) 透明性

25 上記の塗工物の透明性を目視にて評価した。その状態から、A : 基材と同等もしくはほぼ同等、B : くもりが見られるの二段階で判定した。

(3) 基材との密着性

コーティング薄膜の表面にカッターナイフで $3 \sim 4 \text{ cm}$ 程度の X 印の切れ込みを入れ、その上にセロハンテープを貼り付ける。貼り付けたセロハンテープを一

気に剥がして、コーティング薄膜の剥離状態を目視で観察する。その剥離状態から、A：全く剥離しない、B：僅かに剥離が認められるの二段階で判定した。

評価結果を表1に示した。

5 表1

	バリアコート 層の厚み (μm)	酸素透過率 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$)		透明性	基材との 密着性
		実測値	厚み1 μm での 換算値		
基材OPP	—	18000	—	A	—
実施例1	0.3	130	39	A	A
実施例2	0.3	120	36	A	A
比較例1	0.3	400	120	B	A
比較例2	1.0	12000	12000	A	A

なお、表1において、基材OPPは、基材として用いた二軸延伸ポリプロピレンフィルムを表す。

15

包装容器の製造

実施例1、実施例2及び比較例1のガスバリア性コーティング剤組成物を塗工して得られたガスバリア性複合プラスチックフィルムのガスバリア層に、更にポリウレタン系接着剤（主剤：商品名「A-969V」、硬化剤：商品名「A-5」、
 20 とともに武田薬品工業社製、混合比率：主剤／硬化剤＝3／1（質量比率））を塗布し、無延伸ポリプロピレンフィルム（CPPフィルム、商品名「P-1121」、厚さ30 μm 、東洋紡社製）を貼り合わせて、プラスチックフィルム—ガスバリア層—熱溶融性ポリマーフィルムの構成からなる包装容器用の複合フィルムを得た。2枚の複合フィルムのCPPフィルム側を合わせて、端部3方を熔封して袋状に成形して、プラスチック製ガスバリア性包装容器を製造した。
 25

（評価方法）

（1）酸素透過率

JIS K7126B法に準じて、酸素透過率測定装置（商品名「OX-TR

AN100」、Moccon社製)を用いて、得られた包装容器の外側と内側との酸素透過率(OTR値)を測定し、その評価結果を表2に示した。なお、測定は、23℃、80%RHの雰囲気下で行った。

5 表 2

	バリアコート 層の厚み (μm)	酸素透過率 ($\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$)	
		実測値	厚み1 μm での 換算値
実施例1	0.3	60	18
実施例2	0.3	50	15
比較例1	0.3	190	57

10

産業上の利用可能性

本発明の無機層状化合物分散物は、無理に機械的な力を付加せずに、薄膜状でしかも一次粒子近くまで無機層状化合物がへき開された分散物であり、このよう

15 な過酸化物の存在下でへき開・分散させた無機層状化合物を含有するガスバリア性コーティング組成物は、膜厚に関わらず透明性が良好で、更に高いガスバリア性を有するガスバリア層の形成を可能とするものである。

請求の範囲

1. 過酸化物（a）を用いて無機層状化合物（b）を分散媒体中に分散させてなる
- 5 ことを特徴とする無機層状化合物分散物。
2. 前記過酸化物（a）と前記無機層状化合物（b）とを、質量比率として（a）／（b）＝2／1～1／1000で含む混合液を、高速攪拌装置及び／又は高圧分散装置にて分散処理してなる
- 10 ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の無機層状化合物分散物。
3. 前記過酸化物（a）として過酸化水素を用いてなる
- ことを特徴とする請求の範囲第1又は2項記載の無機層状化合物分散物。
- 15 4. 分散媒体中に過酸化物（a）と無機層状化合物（b）とを、質量比率として（a）／（b）＝2／1～1／1000で添加混合した後、更に当該混合物を高速攪拌装置及び／又は高圧分散装置にて処理し、へき開させた無機層状化合物（b）を分散媒体中に分布させる
- ことを特徴とする無機層状化合物分散物の製造方法。
- 20 5. 請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の無機層状化合物分散物（c）とガスバリア性樹脂（d）とを含む
- ことを特徴とするガスバリア性コーティング剤組成物。
- 25 6. 前記ガスバリア性コーティング剤組成物中に無機層状化合物分散物（c）とガスバリア性樹脂（d）との合計で1～30質量％含有し、（c）／（d）の質量比率が30／70～70／30である
- ことを特徴とする請求の範囲第5項記載のガスバリア性コーティング剤組成物。

7. 前記ガスバリア性樹脂 (d) として、ポリビニルアルコール系樹脂及びエチレン-ビニルアルコール系樹脂から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする請求の範囲第5又は6項記載のガスバリア性コーティング剤組成物。

5

8. ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド及びポリスチレンからなる群より選択される1種のプラスチックフィルム又はシートの表面の少なくとも一方に、請求の範囲第5～7項のいずれかに記載のガスバリア性コーティング剤組成物を、乾燥皮膜としての膜厚が0.1～100 μm となる量で塗工して得られることを特徴とするガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシート。

10

9. 請求の範囲第8項に記載のガスバリア性複合プラスチックフィルムを成形して得られることを特徴とするガスバリア性包装容器。

15

10. 請求の範囲第8項に記載のガスバリア性複合プラスチックシートを成形して得られることを特徴とするガスバリア性包装容器。

20

11. チューブ状、トレイ状、カップ状、箱状又はボトル状に成形されたプラスチック容器に、更に、請求の範囲第5～7項のいずれかに記載のガスバリア用コーティング剤組成物を、乾燥皮膜としての膜厚が0.1～100 μm となる量で塗工して得られることを特徴とするガスバリア性包装容器。

25

12. 紙と、請求の範囲第8項に記載のガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートとの複合層により形成されることを特徴とするガスバリア性包装容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B33/38, C09D201/00, C09D7/12, C08J7/04, C09C3/06,
C09C3/08, B65D25/14, B65D30/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B33/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPLUS (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 57-1486 B2 (Kabushiki Kaisha Kakuhachi Gyorinpaku), 11 January, 1982 (11.01.82), Claims 1, 5; page 1, right column, lines 33 to 34; examples (Family: none)	1-4 5-12
X A	JP 55-51717 A (Nippon Paroxaide Kabushiki Kaisha), 15 April, 1980 (15.04.80), Claims 1, 2; examples (Family: none)	1-4 5-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2003 (08.12.03)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10395

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Agnes HERETER, CHANGES IN PARTICLE-SIZE DISTRIBUTION INFLUENCED BY ORGANIC MATTER AND MECHANICAL OR ULTRASONIC DISPERSION TECHNIQUES, COMMUN.SOIL.SCI.PLANT.ANAL., 2002 April, Vol.33, No.7, pages 1351 to 1362	1-4 5-12
X A	E.G.GREGORICH, ULTRASONIC DISPERSION OF AGGREGATES: DISTRIBUTION OF ORGANIC MATTER IN SIZE FRACTIONS, CANADIAN JOURNAL OF SOIL SCIENCE, 1988, Vol.68, No.2, pages 395 to 403	1-4 5-12
P,X P,A	A.OBUT, Hydrogen peroxide enfoliation of vermiculite and phlogopite, MINERALS ENGINEERING, 2002 September, Vol.15, pages 683 to 687	1-4 5-12
X A	A.CHAHI, THE USE OF SURFACTANT FOR CLAY DISPERSION IN ORGANIC MATTER-RICH SOIL: PRELIMINARY EXAMINATION, SOIL SCIENCE, 1996, Vol.161, No.11, pages 761 to 769	1-4 5-12
X A	Муромцев В.А., РАСШЕПЛЕНИЕ СЛЮДЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА, Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater, 1991, Vol.27, No.8, pages 1755 to 1757	1-4 5-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B33/38, C09D201/00, C09D7/12, C08J7/04, C09C3/06
C09C3/08, B65D25/14, B65D30/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B33/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPLUS(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 57-1486 B2 (株式会社角八魚鱗箔)1982.01.11, 請求項1, 5, 第1頁右欄33-34行目、実施例参照 (ファミリーなし)	1-4 5-12
X A	JP 55-51717 A (日本パーオキサイド株式会社)1980.04.15, 請求項 1, 2, 実施例参照 (ファミリーなし)	1-4 5-12
X A	Agnes HERETER, CHANGES IN PARTICLE-SIZE DISTRIBUTION INFLUENC ED BY ORGANIC MATTER AND MECHANICAL OR ULTRASONIC DISPERSION TECHNIQUES, COMMUN. SOIL SCI. PLANT ANAL., 2002.4月, VOL. 33, NO. 7 p. 1351-1362	1-4 5-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	E. G. GREGORICH, ULTRASONIC DISPERSION OF AGGREGATES: DISTRIBUTION OF ORGANIC MATTER IN SIZE FRACTIONS, CANADIAN JOURNAL OF SOIL SCIENCE, 1988, VOL. 68, NO. 2, p. 395-403	1-4 5-12
PX PA	A. OBUT, Hydrogen peroxide enfoliation of vermiculite and phlogopite, MINERALS ENGINEERING, 2002. 9月, VOL. 15, p. 683-687	1-4 5-12
X A	A. CHAH, THE USE OF SURFACTANT FOR CLAY DISPERSION IN ORGANIC MATTER-RICH SOIL: PRELIMINARY EXAMINATION, SOIL SCIENCE, 1996, VOL. 161, NO. 11, p. 761-769	1-4 5-12
X A	Муромцев В А , РАСШЕПЛЕНИЕ СЛЮДЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА, Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater, 1991, vol. 27, no. 8, p. 1755-1757	1-4 5-12